

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 01 SEP 2003

WIPO

PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 30 982.5

Anmeldetag: 10. Juli 2002

Anmelder/Inhaber: H.C. Starck GmbH,
Goslar/DE

Bezeichnung: Guanidincarbonat-haltiges Kieselisol

IPC: C 01 B, D 21 H

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 26. Juni 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Hoiß

Guanidincarbonat-haltiges Kieselso

Die vorliegende Erfindung betrifft Guanidincarbonat-haltiges Kieselso, ein Ver-
fahren zu dessen Herstellung und Konzentrierung und dessen Verwendung, bei-
spielsweise in der Papierretention.

Kieselsole sind sedimentations-stabile, kolloidale Lösungen aus amorphem SiO_2 in
Wasser oder auch Alkoholen und anderen polaren Lösemitteln. Sie sind meistens
wasserflüssig, und heute erhältliche Handelsprodukte haben zum Teil hohe
Feststoffkonzentrationen von bis zu 60 Gew.-% SiO_2 .

Kieselsole werden vielseitig eingesetzt. Beispielsweise sind sie für den Einsatz als
Bindemittel für Feinguss, für Fasern im Feuerfestbereich und bei der Herstellung von
Katalysatoren, als Beschichtungsagenzien für Folien (Antiblocking) oder Silicium-
stahlbleche, im Textilsektor für Schiebefestausrüstungen, im Bausektor als Additive
für Spritzbeton oder als Binder für Brand- und Wärmeschutzanwendungen, als
Poliermittel für die Elektronik oder auch im Papiersektor, beispielsweise bei der
Papierretention oder als Additiv in der Beschichtung von Spezialpapieren geeignet.

Herkömmliche Kieselsole sind milchig trüb über opaleszierend bis farblos klar, je
nach Teilchengrösse der Siliziumdioxid-Partikel. Die Teilchen der Kieselsole haben
Durchmesser von 3 nm bis 250 nm, vorzugsweise 5 nm bis 150 nm. Die Partikel sind
in der Regel kugelförmig, räumlich begrenzt und vorzugsweise elektrisch negativ
geladen. Im Innern der einzelnen Partikel liegt üblicherweise ein Gerüst von Siloxan-
Bindungen vor, das sich aus der Verknüpfung von $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern bzw. von
Polykieselsäuren ergibt. An der Oberfläche sind häufig SiOH -Gruppen angeordnet.
Bevorzugt für verschiedene Anwendungen sind stabile Kieselsole mit spezifischen
Oberflächen von ca. 30 bis 1200 m^2/g .

Der Stabilität von Kieselsolen kommt dabei große Bedeutung zu. Insbesondere Kieselsole, die sehr feine SiO_2 -Partikel enthalten, d.h. Kieselsole mit einer hohen spezifischen Oberfläche, neigen zur Gelbildung, so dass oftmals eine Stabilisierung notwendig wird. Gängige Methoden zur Stabilisierung von Kieselsolen sind die
5 Behandlung mit Alkalihydroxiden oder die Modifikation der Oberfläche mit Aluminium.

10 In US-A-5 643 414 wird ein kolloidales feinteiliges Kieselsole mit einer hohen BET-Oberfläche von größer $500 \text{ m}^2/\text{g}$ beschrieben, das durch Behandeln der Oberfläche mit Aluminiumionen stabilisiert wird. Auch US-A-5 603 805 beschreibt ein Aluminium-stabilisiertes Kieselsole, das allerdings eine Oberfläche kleiner als $700 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist.

15 In US 6 310 104 B1 wird ein feinteiliges, kolloidales Borsilikat beschrieben. Laut US 6 310 104 B1 ist ein solches kolloidales Borsilikat kolloidalen Kieselsolen in der Anwendung als Papierretentionsmittel überlegen.

20 Allen diesen stabilisierten Materialien ist gemeinsam, dass sie zur Stabilisierung auf der Oberfläche Si-O-Al-Verknüpfungen bzw. Si-O-B-Verknüpfungen aufweisen.

25 Aus US-A-5 221 497 sind weiterhin Kieselsole bekannt, die sogenannte strukturierte bzw. teilagglomerierte Teilchen aufweisen. Diese strukturierten Teilchen bestehen aus kleinen Partikeln, die zu kettenförmigen oder auch räumlichen Gebilden zusammengelagert sind, so dass die Partikel eine längliche Struktur aufweisen. Die
einzelnen Partikel sind jeweils in einer Ebene angeordnet, so dass zweidimensionale Strukturen ausgebildet werden. Zur Stabilisierung ist die Anwesenheit eines Alkalioxids notwendig. Vorgeschlagen werden diese Kieselsole für den Einsatz bei der Papierretention.

30 In US-A-3 630 954 wird unter anderem ein Guanidinsilikat als Rohstoff für die Herstellung von Frischsol eingesetzt. Gemäß Beispiel 8 wird dazu zunächst durch

Umsetzung von Guanidinhydroxid und Kiesel­sol eine Lösung von amorphem Guanidinsilikat hergestellt. Dieses wird anschließend mittels eines Dimethylamin-Sulfonsäure-Kationenaustauschers deionisiert. Bei diesem Schritt wird der Großteil der Guanidinium-Ionen entfernt und es entsteht ein Dimethylamin-haltiges Kiesel­sol, wobei das Molverhältnis von SiO_2 zu Guanidinoxid 7,5 : 1 beträgt und die Dimethylaminmenge bei 1 mol liegt. Die Oberfläche, bestimmt mittels Basentitration nach Sears, beträgt $1500 \text{ m}^2/\text{g}$. Das Sol enthält herstellungsbedingt große Mengen an Dimethylamin.

Bei der Herstellung von Kiesel­sol wird im Allgemeinen zunächst ein Frischsol hergestellt. Dabei handelt es sich um eine alkalifreie SiO_2 -Lösung, die beispielsweise durch Entfernung der Alkalikationen aus einem Wasserglas erzeugt wird. Das anfallende Frischsol ist sehr instabil und wird daher sofort durch erneute Alkalisierung und durch Aufwachsen auf vorhandene Kiesel­solteilchen und durch gleichzeitige, zwischenzeitige oder nachgeschaltete thermische Behandlung stabilisiert. Um zu Kiesel­solen mit einem gewünschten Gehalt an SiO_2 zu gelangen kann sich ein Prozess zum Aufkonzentrieren der wässrigen Lösung anschließen. Die Aufkonzentration kann beispielsweise thermisch durch Eindampfen oder durch Ultrafiltration über Membranen erfolgen. Geeignet dafür sind keramische Membranen. Oftmals wird das Kiesel­sol stabilisiert, indem man die Lösung bis auf ein $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ Mol-Verhältnis von 40 bis 130 : 1 alkalisiert, einen Teil der Lösung zur Teilchenvergrößerung auf 60 bis 100°C erwärmt, und anschliessend die restliche Frischsollösung kontinuierlich zugibt und auf die bereits vorhandenen Teilchen aufwachsen lässt. Gleichzeitig oder nachfolgend kann durch Eindampfen eine Aufkonzentrierung der Lösung auf die gewünschte Konzentration vorgenommen werden. Ein nur über anorganische Basen alkalisiertes feinteiliges Kiesel­sol hat jedoch den Nachteil, dass die BET-Oberfläche nicht stabil bleibt. Daher werden solche Kiesel­sole in der Regel mit Aluminiumionen stabilisiert (K.K. Iler, The Chemistry of Silica, Wiley & Sons, New York, 1979, Seiten 407 – 410).

Die Stabilität gegenüber irreversibler Gelierung zum Kieselgel, die auf einer räumlichen Vernetzung unter Ausbildung von Si-O-Si-Bindungen zwischen den Partikeln beruht, nimmt mit zunehmendem Siliziumdioxid-Gehalt, steigender Elektrolytverunreinigung und abnehmender Teilchengrösse ab. Im allgemeinen lassen sich feinteilige Kieselsole, z.B. solche mit Teilchengrössen kleiner 6 nm, nur auf niedrigere Feststoff-Konzentrationen von z.B. < 20 Gew.-% einstellen als grobteilige Kieselsole mit Teilchengrössen größer als 50 nm, bei denen Feststoff-Gehalte bis zu 60 Gew.-% erreicht werden können. Eine Erhöhung der Stabilität von feinteiligen Kieselsole wird dadurch erreicht, dass eine Oberflächenmodifizierung mit Aluminiumionen vorgenommen wird, wie sie in „The Chemistry of Silica von Iler, John Wiley 1978, Seite 407 – 410“ beschrieben wird. Diese Oberflächenmodifizierung wird jedoch im Allgemeinen im Anschluss an die Herstellung des Kieselsole vorgenommen, so dass ein zusätzlicher Arbeitsschritt notwendig wird. Zudem ist ein hoher Aluminium-Gehalt in einigen Anwendungen unerwünscht.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Kieselsole, insbesondere solche mit hoher spezifischen Oberfläche, zur Verfügung zu stellen, die sich durch hohe Stabilität auszeichnen, ohne dass eine Modifikation mit Aluminiumionen notwendig wäre, und die insbesondere in der Papierretention eingesetzt werden können.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass man ein stabiles, teilaggregiertes, feinteiliges Kieselsole erhält, wenn man beim Herstellprozess Guanidincarbonat zusetzt.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung eines Kieselsole, wobei ein Frischsol mit Guanidincarbonat umgesetzt wird.

Durch genaue Reaktionsführung, pH-Kontrolle, Temperaturkontrolle oder durch eine gezielte Einstellung der Verweilzeiten kann im Produkt eine gewünschte BET-Oberfläche eingestellt werden.

Das Verfahren ermöglicht die Herstellung eines stabilisierten Kiesel sols mit einer BET-Oberfläche von 100 bis 1200 m²/g und einer Feststoff-Konzentration von beispielsweise 0,05 bis 15 Gew.-%.

5 Bei der erfindungsgemäßen Umsetzung wird Frischsol eingesetzt. Dabei handelt es sich um eine alkalifreie SiO₂-Lösung, die beispielsweise durch Entfernung der Alkalikationen aus einem Wasserglas erzeugt wird. Die gebräuchlichste Methode der Entalkalisierung ist die Behandlung der verdünnten Wasserglaslösungen mit Kationenaustauscherharzen in der H⁺-Form. Geeignete Ionenaustauscherharze sind
10 beispielsweise Lewatit[®]-Typen der Fa. Bayer AG. Vorzugsweise werden Wasserglaslösungen mit einem Siliziumdioxid-Gehalt unter 10 Gew.-% über Austauscher säulen mit den sauren Ionentauschern geleitet. Wichtig sind kurze Verweilzeiten in der Austauschzone, in welcher der pH-Wert der Lösungen vorzugsweise 5 bis 7 beträgt, um eine Gelierung der Lösungen und eine Verkieselung des Austauscherharzes
15 zu vermeiden. Die Herstellung dieser kleinpartikulären, sauren Frischsole ist beispielsweise aus US-A-2 244 325 und US-A-3 468 813 bekannt. Um die Lagerstabilität, d.h. die Zeitdauer der Lagerfähigkeit des sauren Frischsols zu erhöhen, ist eine Kühlung des Frischsols auf Temperaturen von 0 - 15°C, vorzugsweise von 4 - 10°C vorteilhaft anzuwenden.

20 Bei dem erfindungsgemäß einzusetzenden Frischsol handelt es sich vorzugsweise um ein wässriges System mit einem Anteil an SiO₂ von 4 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 7 Gew.-%. In der Regel werden Frischsole eingesetzt, die SiO₂-Partikel mit einem mittleren Partikeldurchmesser, bestimmt mittels Ultrazentrifuge, von < 5 nm
25 enthalten. Vorzugsweise weisen die eingesetzten Frischsole einen pH-Wert von 2 bis 4, insbesondere bevorzugt von 2 bis 3 auf.

Unter den angegebenen pH-Werten sind, soweit nicht anders gekennzeichnet, pH-Werte zu verstehen, die bei 25°C bestimmt werden.

Erfindungsgemäß wird das Frischsol mit Guanidincarbonat umgesetzt. Das Guanidincarbonat wird dabei vorzugsweise in Form einer wässrigen Lösung eingesetzt. Die Guanidincarbonat-Konzentration der wässrigen Lösung liegt vorzugsweise bei 5 bis 30 Gew.-%.

5

Frischsol und Guanidincarbonat werden vorzugsweise in solchen Mengen miteinander umgesetzt, dass das Gewichtsverhältnis von SiO_2 zu Guanidincarbonat von 150 bis 0,2, insbesondere bevorzugt von 60 bis 15 beträgt.

10

Vorzugsweise wird die Umsetzung bei einem pH-Wert von 8 bis 12, gemessen bei der Reaktionstemperatur, durchgeführt. Insbesondere bevorzugt beträgt der pH-Wert bei der Umsetzung von 8 bis 10, gemessen bei der Reaktionstemperatur, ganz besonders bevorzugt von 8,5 bis 9,5, gemessen bei der Reaktionstemperatur.

15

Die Umsetzung wird beispielsweise bei einer Temperatur von 25°C bis 100°C, vorzugsweise von 50°C bis 100°C, insbesondere bevorzugt von 80°C bis 100°C durchgeführt.

20

Die erfindungsgemäße Umsetzung von Frischsol mit Guanidincarbonat kann in Gegenwart einer weiteren Base vorgenommen werden. Dies gewährleistet die Einhaltung eines definierten pH-Wertes und die Vermeidung der Gelierung. Als Base kann beispielsweise Kaliwasserglas, Natronwasserglas, Kaliumhydroxid und/oder Natriumhydroxid eingesetzt werden. Bevorzugt wird als Base Natronwasserglas eingesetzt. Handelsübliches Natronwasserglas hat eine Zusammensetzung von $\text{Na}_2\text{O} \cdot$

25

$3,34 \text{ SiO}_2$ und wird üblicherweise durch Schmelzen von Quarzsand mit Soda oder einer Mischung aus Natriumsulfat und Kohle hergestellt, wobei man ein durchsichtiges farbloses Glas erhält, sogenanntes Stückglas. Dieses Stückglas reagiert in gemahlener Form mit Wasser bei erhöhter Temperatur und Druck zu kolloidalen, stark alkalischen Lösungen, die anschliessend noch einer Reinigung unterzogen

30

werden. Bekannt sind auch Verfahren, bei denen feinteiliger Quarz oder andere

geeignete SiO_2 -Rohstoffe unter hydrothermalen Bedingungen mit Alkalien direkt zu wässrigen Wassergläsern aufgeschlossen werden.

Die Base wird vorzugsweise in einem Molverhältnis SiO_2 zu Na_2O von 80 bis 20
5 zugesetzt, insbesondere bevorzugt von 60 bis 30.

Die Base kann beispielsweise in Form einer wässrigen Lösung dem Reaktor
zudosiert werden, in dem die Umsetzung von Frischsol und Guanidincarbonat
durchgeführt wird. Es ist auch möglich, die Base ganz oder teilweise direkt einer
10 Lösung von Guanidincarbonat zuzusetzen und dieses Gemisch dann mit dem Frisch-
sol zur Umsetzung zu bringen. Zweiteres Vorgehen ist bevorzugt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann kontinuierlich oder batchweise erfolgen.
Bevorzugt ist eine kontinuierliche Fahrweise.
15

Bei der kontinuierlichen Reaktionsführung wird vorzugsweise so vorgegangen, dass
das Frischsol und eine wässrige Lösung von Guanidincarbonat einem Reaktor
kontinuierlich zugeführt werden, wobei ein pH-Wert von 8 bis 12, gemessen bei der
Reaktionstemperatur, und eine Temperatur zwischen 25°C und 100°C eingestellt
20 werden und die mittlere Verweilzeit so gewählt wird, dass das hergestellte Kiesel-
sol eine BET-Oberfläche von $\geq 100 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist.

Spezifische Oberflächen können entweder nach der BET-Methode (S. Brunauer, P.
H. Emmet und E. Teller, J. Am. Soc., 1938, 60, S. 309) an getrocknetem SiO_2 -Pulver
25 oder direkt in Lösung durch Titration nach G.W. Sears (Analytical Chemistry, Bd.
28, S. 1981, Jg. 1956) bestimmt werden. In der vorliegenden Beschreibung werden,
soweit nichts anderes angegeben ist, Werte für die spezifische Oberfläche angegeben,
die nach der BET-Methode ermittelt wurden.

30 Vorzugsweise wird die Umsetzung bei einer Temperatur von 50°C bis 100°C ,
insbesondere bevorzugt bei 80°C bis 100°C durchgeführt.

Die Verweilzeit wird im Wesentlichen durch das Reaktionsvolumen und die Zu- und Abströme bestimmt. Vorzugsweise werden von 1,0 bis 6,5 l/h Frischsol und von 0,1 bis 0,5 l/h einer wässrigen Lösung von Guanidincarbonat bzw einer wässrig alkalischen Guanidincarbonatlösung einem Reaktor mit einem Reaktionsvolumen von 0,5 bis 1,0 Liter zugegeben. Der Abstrom läßt sich insbesondere dadurch beeinflussen, dass während der Umsetzung eine bestimmte Wassermenge verdampft wird, wobei die Menge des verdampften Wassers durch Wahl der Temperatur eingestellt wird.

Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren in einer mehrstufigen Reaktorkaskade durchgeführt, insbesondere in einer Reaktorkaskade aus drei hintereinandergeschalteten Reaktionsgefäßen.

Vorzugsweise werden hierbei alle Edukte dem ersten Reaktionsgefäß zugeführt. Es ist aber auch denkbar, Teilströme der Edukte in das zweite oder ein weiteres Reaktionsgefäß einzuleiten. Wichtig ist jedoch, dass zumindestens ein Teil des Kieselols und auch des Guanidincarbonats dem ersten Reaktionsgefäß zugeführt wird.

Die Reaktionsführung in einer mehrstufigen Reaktorkaskade erlaubt die Schaffung räumlich getrennter, stationärer Zustände bezüglich pH-Wert, Temperatur, mittlerem Teilchendurchmesser, Na_2O -Gehalt und SiO_2 -Konzentrationen, sowie Verweilzeit. Von besonderer Bedeutung ist die Verweilzeit in jenen Reaktoren, in denen Frischsol zugegeben wird, da dort der Aufwuchsprozeß zu größeren Partikeln bevorzugt abläuft. Die mittlere Verweilzeit wird vorzugsweise durch eine verdampfte bzw. zu verdampfende Wassermenge und durch die Frischsolzugabe in die jeweiligen Reaktoren gesteuert, wobei durch das Verdampfen von Wasser gleichzeitig eine Aufkonzentrierung erfolgt. Die BET-Oberfläche des erhaltenen Kieselols wird wesentlich durch die Temperatur und die Verweilzeit im Reaktionsgefäß, in das die Edukte eingeleitet werden, bestimmt.

Vorzugsweise besteht die Apparatur, die im erfindungsgemäßen Verfahren Anwendung findet, aus mehreren, mindestens 2, hintereinander angeordneten und miteinander verbundenen Überlaufreaktoren. Der Inhalt jedes Reaktionsgefäßes wird durch geeignete Wärmequellen definierte Destillatmengen abgeführt. Mit Dosiereinrichtungen erfolgt die Zugabe der Einsatzstoffe Frischsol, Guanidincarbonat und gegebenenfalls Base in die Reaktoren, zumindest in den ersten in Richtung des Materialflusses stehenden Reaktor.

Beim Durchführen des erfindungsgemäßen Verfahrens in einer Reaktorkaskade ist darauf zu achten, dass in allen Reaktionsgefäßen ein pH-Wert von 8 bis 12, gemessen bei Reaktionstemperatur eingestellt wird, und die Temperatur im ersten Reaktor zwischen 25°C und 100°C liegt. Vorzugsweise beträgt die Temperatur in den weiteren Reaktoren von 60°C bis 100°C.

Wird in einem oder mehreren der Reaktionsgefäße eine Temperatur von ungefähr der Siedetemperatur des verwendeten Lösungsmittels, vorzugsweise Wasser, eingestellt, so kommt es zum Verdampfen von Lösungsmittel. Auf diese Weise kann die Konzentration an SiO₂ im Produkt erhöht werden. Man bezeichnet diesen Vorgang als Aufkonzentrierung.

Beim Anfahren der Reaktorkaskade müssen die vorab beschriebenen und für die Erfindung kennzeichnenden stationären Zustände bezüglich pH-Wert, Temperatur und mittlere Verweilzeit eingestellt werden. Zum Anfahren ist es nicht notwendig, alle Reaktoren der mehrstufigen Apparatur mit geeigneten Vorlagen zu befüllen. Es ist ausreichend im ersten Reaktor die geeignete Vorlage zu haben oder zu erzeugen. Als Vorlage eignet sich beispielsweise eine wässrige, alkalische kolloidale Kieselsol-Lösung mit einem pH-Wert > 8, eine wässrige, alkalische kolloidale Kieselsol-Lösung, die 0,1 bis 10 Gew.-% Guanidincarbonat enthält mit einem pH-Wert > 8 oder eine wässrige, alkalische Guanidincarbonatlösung, die 0,1 bis 10 Gew.-% Guanidincarbonat enthält.

Obwohl eine kontinuierliche Verfahrensführung bevorzugt ist, ist auch eine batchweise Verfahrensführung möglich. Beispielsweise wird dabei zumindest ein Teil des Frischsols und einer wässrigen Lösung von Guanidincarbonat in einem Reaktor vorgelegt und der Rest des Frischsols und der wässrigen Lösung von Guanidincarbonat in die Reaktionsmischung eindosiert, wobei die Temperatur so eingestellt wird, dass eine Menge Lösungsmittel verdampft, die der Menge an zudosiertem Frischsol und wässriger Lösung von Guanidincarbonat entspricht.

Wie bereits oben ausgeführt, kann die Konzentration an SiO_2 bereits während der Herstellung durch Verdampfen eines Teils des Lösungsmittels erhöht werden. Es kann sich dem eigentlichen Herstellungsprozess aber auch ein separater Prozess zum Aufkonzentrieren anschließen. Die Aufkonzentration kann beispielsweise wiederum thermisch durch Eindampfen oder aber durch Ultrafiltration über Membranen erfolgen. Geeignet dafür sind beispielsweise keramische Membranen.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Kieselso, das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich ist.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Kieselso mit einer BET-Oberfläche von 100 bis $1200 \text{ m}^2/\text{g}$, wobei das Kieselso 0,05 bis 15 Gew.-% an Guanidincarbonat, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kieselso, enthält.

Das Kieselso der vorliegenden Erfindung weist einen vernachlässigbar niedrigen Aluminiumgehalt, vorzugsweise kleiner 50 ppm, auf. Dennoch zeichnet es sich durch eine hohe Stabilität bei einer hohen BET-Oberfläche aus, wobei sich Feststoffgehalte des Kieselso von bis zu 15 Gew.-% SiO_2 einstellen lassen.

Die Konzentration an SiO_2 im erfindungsgemäßen Kieselso beträgt vorzugsweise von 3 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kieselso.

Vorzugsweise enthält das Kieselsol 0,1 bis 15 Gew.-% an Guanidincarbonat, insbesondere bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%.

5 Vorzugsweise weist das Kieselsol eine BET-Oberfläche von 300 bis 1200 m²/g auf, insbesondere bevorzugt von 500 bis 1000 m²/g, ganz besonders bevorzugt von 700 bis 1000 m²/g.

10 Die SiO₂-Partikel der erfindungsgemäßen Kieselsole weisen vorzugsweise Teilchengrößen mit einer breiten Grössenverteilung von 3 – 300 nm auf. Für die Messung der Teilchengrößen im Nanometerbereich sind neben Elektronenmikroskopaufnahmen noch weitere verschiedene Methoden geeignet, wie z.B. Laserkorrelations-spektroskopie, Photonenkorrelations-spektroskopie, Ultraschallmessungen oder Messungen mit einer Ultrazentrifuge (Sedimentation). Die Ultrazentrifuge ist aufgrund ihrer hohen Trennschärfe besonders gut geeignet, Teilchen-
15 grössenverteilungen zu bestimmen.

20 Das Besondere bei diesem Meßverfahren besteht darin, dass vor der eigentlichen Messung eine Fraktionierung der Dispersion nach der Teilchengrösse erfolgt. In einer homogenen Dispersion sedimentieren bekanntlich die grossen Partikel schneller als die vorhandenen mittelgrossen und kleinen Partikel. Bei Durchstrahlung der Ultrazentrifugenzelle mit Laserlicht tritt in Abhängigkeit von der Zeit eine deutlich ausgeprägte Intensitätsänderung auf. Aus dieser Intensitätsänderung lässt sich die Konzentrationsänderung der Teilchen und hieraus die Teilchengrössenverteilung berechnen.

25 Die Teilchengrößen der SiO₂-Partikel der erfindungsgemäßen Kieselsole werden daher mittels Ultrazentrifuge bestimmt.

30 Der mittlere Durchmesser der SiO₂-Partikel der erfindungsgemäßen Kieselsole beträgt vorzugsweise von 3 bis 30 nm, wobei dieser Wert ebenfalls mittels einer handelsüblichen Ultrazentrifuge bestimmt wird.

Das erfindungsgemäße Kieselsole hat vorzugsweise einen pH-Wert von 2 bis 12, besonders bevorzugt liegt der pH-Wert zwischen 8 und 11. Der Bereich zwischen pH 5 und pH 6 ist weniger bevorzugt, da Kieselsole in diesem Bereich nur eine geringe
5 Stabilität aufweisen. Bei pH-Werten oberhalb von 12 tritt dann zunehmend Peptisierung und Auflösen der Teilchen unter Bildung von Alkalisilikat-Lösung auf.

Die erfindungsgemäßen feinteiligen Kieselsole sind in der Regel teilaggregiert, d.h. einzelne sphärische SiO_2 -Partikel sind aneinandergelagert und bilden unregelmäßige
10 Strukturen aus, wobei die sphärischen SiO_2 -Partikel sowohl kettenförmig, als auch räumlich angeordnet sein können.

In einer besonderen Ausführungsform sind die erfindungsgemäßen Kieselsole frei
15 von Aminen.

Die Figur gibt eine elektronenmikroskopische Transmissionsaufnahme eines erfindungsgemäßen Kieselsoles wieder. Die Vergrößerung beträgt 200000 : 1. Die Teilaggregation ist deutlich zu erkennen.

Die erfindungsgemäßen Kieselsole weisen üblicherweise eine Viskosität von weniger
20 als 10 mPa s bei einem Feststoffgehalt von 10 Gew.-% auf. Die angegebene Viskosität wird mittels eines Höppler-Viskosimeters bei einer Temperatur von 20°C bestimmt. Vorzugsweise beträgt die Viskosität von 1,8 bis 2,2 mPa s bei einem Feststoffgehalt von 10 Gew.-%. Die Viskosität der Kieselsole hängt insbesondere vom
25 Siliziumdioxid-Gehalt, der Teilchengröße der Siliziumdioxid-Partikel, dem Vernetzungsgrad der Partikel und dem Gehalt an Elektrolyten ab.

Kieselsole sind im Allgemeinen instabil gegenüber Elektrolytzusatz, wie z. B. Zusatz von Natriumchlorid, Ammoniumchlorid und Kaliumfluorid. Bevorzugt enthalten die
30 erfindungsgemäßen Kieselsole daher keinen Elektrolytzusatz.

Die erfindungsgemäßen Kieselsole sind für eine Reihe von Anwendungen geeignet. Beispielsweise seien der Einsatz als Bindemittel für Feinguss, im Feuerfestbereich, bei der Herstellung von Katalysatoren, als Beschichtungsagenzien, im Textilsektor, im Papiersektor, für Rutschfestausrüstungen, im Bausektor und als Poliermittel für die Elektronik genannt.

Besonders vorteilhaft lassen sich die erfindungsgemäßen Kieselsole in der Papierretention einsetzen. Hierzu werden die Kieselsole in der Regel in einem Gemisch mit kationischen Polymeren eingesetzt. Als kationische Polymere können alle Polymere eingesetzt werden, die üblicherweise bei der Papierherstellung als Retentions- und/oder Naßfestmittel Verwendung finden. Geeignet sind sowohl natürliche Polymere, beispielsweise auf Basis von Kohlenhydraten, als auch künstliche Polymere. Beispielsweise seien kationische Stärke und kationische Polyacrylamide, Polyethylenimine, Polyamidoamine und Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) genannt. Bevorzugte kationische Polymere sind kationische Stärke und kationische Polyacrylamide.

Die Menge an erfindungsgemäßigem Kieselöl und kationischem Polymer, die bei der Papierherstellung eingesetzt werden, können in einem großen Bereich variieren, und sind unter anderem von der Art des Papierrohstoffs, der Gegenwart von Füllstoffen und anderen Bedingungen abhängig.

Die Menge an eingesetztem Kieselöl sollte in der Regel mindestens 0,01 kg Kieselöl, berechnet als SiO_2 , pro Tonne trockener Fasern und gegebenenfalls Füllstoffen betragen. Vorzugsweise werden 0,1 bis 2 kg Kieselöl, berechnet als SiO_2 , pro Tonne trockener Fasern und gegebenenfalls Füllstoffen eingesetzt.

Die Zugabe des Kieselöls und des kationischen Polymers bei der Papierherstellung erfolgt nach dem üblichen Vorgehen und ist beispielsweise in US-A-5 643 414 beschrieben.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Beispielen weiter erläutert, wobei diese jedoch nicht einschränkend zu verstehen sind.

Beispiel 1

Es wurde eine Apparatur eingesetzt, die aus drei hintereinander angeordneten und miteinander verbundenen Überlaufreaktoren aus Glas besteht.

5

Der Inhalt jedes Reaktionsgefäßes wird mit einem Propellerrührer durchmischt. Die Beheizung des Reaktorinhaltes erfolgt indirekt mit Dampf. Zu diesem Zweck sind im Innern der Reaktionsgefäße dampfdurchströmte Heizschlangen angebracht. Die Brüden werden über einen Wasserkühler geführt, kondensiert und anschließend das Volumen des Kondensats gemessen.

10

15

In den ersten der drei Überlaufreaktoren wurde mit einer Zugabevorrichtung eine gemäß US-A-2 244 325 hergestellte wässrige Lösung von saurem Frischsol gegeben. Die Zugabevorrichtung war so gewählt, dass die Zugabe auch in einzelne, ausgewählte Reaktoren erfolgen konnte. Über eine Dosiervorrichtung war ebenso die Zugabe der Guanidincarbonatlösung und gegebenenfalls einer Lösung einer weiteren Base möglich.

20

Um die Lagerstabilität, d.h. die Zeitdauer der Lagerfähigkeit des Frischsols zu erhöhen, wurde besagte Lösung auf Temperaturen von 4-10°C gekühlt.

25

Die alkalische Guanidincarbonatlösung wurde nicht gekühlt, sie wurde mit der Umgebungstemperatur eingesetzt. Es wurde Guanidincarbonat der Fa. Agrolinz eingesetzt.

30

In den drei Reaktionsgefäßen wurde ein stationärer Zustand mit einer mittleren Verweilzeit von 14 min im 1. Reaktionsgefäß, 16 min im 2. Reaktionsgefäß und 20 min im 3. Reaktionsgefäß eingestellt. Dazu wurden 3200 ml Frischsol mit 5,6 Gew.-% SiO₂ pro Stunde in das erste Reaktionsgefäß und 260 ml alkalische Guanidincarbonatlösung pro Stunde ebenfalls in das 1. Reaktionsgefäß zugegeben und in den folgenden Reaktionsgefäßen 1160 ml Wasser verdampft.

Die alkalische Guanidincarbonatlösung enthielt auf 945 ml Wasser 47,7 g Guanidincarbonat und 9,3 g wässrige NaOH-Lösung (45 Gew.-% ig).

5 Während des stationären Zustands wurden im 1. Reaktionsgefäß 91°C, im 2. Reaktionsgefäß 100°C und im 3. Reaktionsgefäß ebenfalls 100°C eingestellt. Die SiO₂-Konzentration verändert sich von 5,6 Gew.-% im 1. Reaktionsgefäß auf 9,5 Gew.-% im 3. Reaktionsgefäß während des stationären Zustands.

10 Man erhielt ein feinteiliges, teilstrukturiertes Kieselöl, das eine Dichte von 1,065 g/ml, einen pH-Wert von 9,7 und eine BET-Oberfläche von 480 m²/g aufwies.

Beispiel 2

15 In der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur wurde ein stationärer Zustand mit einer mittleren Verweilzeit von 14 min im 1. Reaktionsgefäß, 16 min im 2. Reaktionsgefäß und 20 min im 3. Reaktionsgefäß durch die Zugabe von 1600 ml Frischöl mit 5,6 Gew.-% SiO₂ pro Stunde in das erste Reaktionsgefäß und 128 ml alkalische Guanidincarbonatlösung pro Stunde ebenfalls in das 1. Reaktionsgefäß und durch

20 Verdampfen von 390 ml Wasser eingestellt. Die alkalische Guanidincarbonatlösung enthielt auf 945 ml Wasser 45,7 g Guanidincarbonat und 8,4 g KOH.

Während des stationären Zustands wurden im 1. Reaktionsgefäß 85°C, im 2. Reaktionsgefäß 100°C und im 3. Reaktionsgefäß ebenfalls 100°C eingestellt. Die

25 SiO₂-Konzentration veränderte sich von 5,6 Gew.-% im 1. Reaktionsgefäß auf 6,1 Gew.-% im 2. Reaktionsgefäß.

Nach 3 Stunden Laufzeit im stationären Zustand wurde im Ablauf ein Kieselöl mit 6,1 Gew.-% SiO₂, mit einem pH-Wert von 8,71 und einer BET-Oberfläche vom

30 698 m²/g erhalten.

Beispiel 3

In diesem Beispiel wurde eine wässrige Guanidincarbonat-Lösung eingesetzt, die keine zusätzliche Base enthielt.

5

Die Umsetzung erfolgte in der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur. Es wurde ein stationärer Zustand mit einer mittleren Verweilzeit von 14 min im 1. Reaktionsgefäß, 16 min im 2. Reaktionsgefäß und 20 min im 3. Reaktionsgefäß eingestellt. Dazu wurden 1600 ml Frischsol mit 5,6 Gew.-% SiO_2 pro Stunde und 128 ml wässrige Guanidincarbonat-Lösung pro Stunde in das 1. Reaktionsgefäß gegeben und in den folgenden Reaktionsgefäßen 1160 ml Wasser verdampft.

10

Die wässrige Guanidincarbonat-Lösung enthielt auf 950 g Wasser 50 g Guanidincarbonat.

15

Während des stationären Zustands wurden im 1. Reaktionsgefäß 87°C , im 2. Reaktionsgefäß 100°C und im 3. Reaktionsgefäß ebenfalls 100°C eingestellt. Die SiO_2 -Konzentration veränderte sich von 5,6 Gew.-% im 1. Reaktionsgefäß auf 5,8 Gew.-% im 2. Reaktionsgefäß.

20

Man erhielt ein feinteiliges, teilstrukturiertes Kieselsol, das eine Dichte von 1,031 g/ml, einen pH-Wert von 8,46 und eine BET-Oberfläche von 558 m^2/g aufwies.

25

Beispiel 4

In einer 2 l Dreihalskolbenrührapparatur wurden 1 Liter entionisiertes Wasser vorgelegt und auf 80°C erwärmt. Anschließend wurden 3200 ml saures Frischsol (5,6 Gew.-% SiO_2) und 256 ml einer alkalischen Guanidincarbonat-Lösung pro Stunde eindosiert. Die alkalische Guanidincarbonat-Lösung enthielt auf 925 g entionisiertes Wasser 47,5 g Guanidincarbonat und 9,3 g wässrige Lösung von

30

Natronlauge (45 Gew.-% ig). Mit einer Pumpe wurden pro Stunde 3456 ml Reaktionslösung abgepumpt. Die mittlere Verweilzeit betrug 17 Minuten.

5 Das erhaltene Kieselöl hatte einen SiO_2 -Gehalt von 5,7 Gew.-%, eine BET-Oberfläche von $541 \text{ m}^2/\text{g}$ und einen pH-Wert von 8,7.

Beispiel 5

10 Dieses Beispiel zeigt, dass das erfindungsgemäße Kieselöl in einem Batchprozeß hergestellt werden kann.

15 In einer 6 l Dreihalskolbenrührapparatur wurden 3 Liter einer Mischung vorgelegt, die durch Mischen von 5064 g Frischöl, 3836 g Wasser, 171,5 g festem Guanidincarbonat und 90,2 Natronwasserglas der Fa. Cognis erhalten wurden. Die Mischung wurde auf 80°C erwärmt. Anschließend wurden 168 ml/h der beschriebenen Mischung eindosiert und gleichzeitig 168 ml/h Kondensat aus der Reaktionsmischung entfernt. Das saure Frischöl (5,6 Gew.-% SiO_2) wurde wie in US-A-2 244 325 beschrieben hergestellt.

20 Nach 36 Stunden erhielt man ein teilaggregiertes Kieselöl, das einen SiO_2 -Gehalt von 12,35 Gew.-%, eine BET-Oberfläche von $300 \text{ m}^2/\text{g}$ und einen pH-Wert von 10,4 aufwies.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Kiesel sols, dadurch gekennzeichnet, dass ein Frischsol mit Guanidincarbonat umgesetzt wird.
- 5 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung mit Guanidincarbonat in Gegenwart einer Base vorgenommen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Base um Natronwasserglas, Kaliwasserglas, Kaliumhydroxid und/oder Natriumhydroxid handelt.
- 10 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei einem pH-Wert von 8 bis 12, gemessen bei Reaktionstemperatur, durchgeführt wird.
- 15 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung des Kiesel sols kontinuierlich erfolgt.
- 20 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Frischsol und eine wässrige Lösung von Guanidincarbonat einem Reaktor kontinuierlich zugeführt werden, wobei ein pH-Wert von 8 bis 12 und eine Temperatur zwischen 25°C und 100°C eingestellt werden und die mittlere Verweilzeit so gewählt wird, dass das hergestellte Kiesel sol eine BET-Oberfläche von $\geq 100 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist.
- 25 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei einer Temperatur von 80 bis 100°C durchgeführt wird.
- 30 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass dem Reaktor eine zusätzliche Base zugegeben wird.

- 5
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Reaktor um eine mehrstufige Reaktorkaskade handelt, wobei die Edukte bevorzugt dem ersten Reaktor zugeführt werden.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert, gemessen bei Reaktionstemperatur, in allen Reaktoren 8 bis 12 beträgt und die Temperatur im ersten Reaktor zwischen 25°C und 100°C und in den weiteren Reaktoren zwischen 60°C und 100°C gehalten wird.
- 10
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung batchweise erfolgt, wobei zumindest ein Teil des Frischsols und der wässrigen Lösung von Guanidincarbonat in einem Reaktor vorgelegt werden und der Rest des Frischsols und der wässrigen Lösung von Guanidincarbonat in die Reaktionsmischung eindosiert werden, und die Temperatur so eingestellt wird, dass eine Menge Lösungsmittel verdampft, die der Menge an zudosiertem Rest des Frischsols und der wässrigen Lösung von Guanidincarbonat entspricht.
- 15
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass während oder nach der Umsetzung von Frischsol mit Guanidincarbonat eine Aufkonzentrierung durch Abdampfen des Lösungsmittels oder durch Ultrafiltration erfolgt.
- 20
13. Kieselol, erhältlich nach einem Verfahren gemäß eines der Ansprüche 1 bis 12.
- 25
14. Kieselol mit einer BET-Oberfläche von 100 bis 1200 m²/g, dadurch gekennzeichnet, dass das Kieselol 0,05 bis 15 Gew.-% an Guanidincarbonat, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kieselols enthält.
- 30

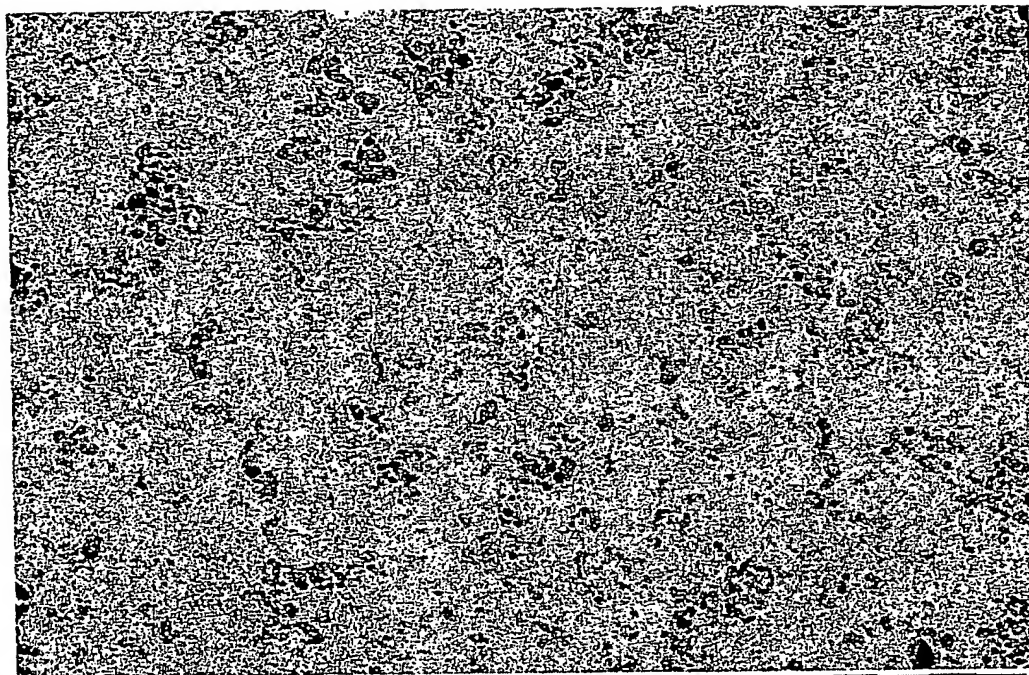
15. Kiesel­sol nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Kiesel­sol eine BET-Oberfläche von 300 bis 1200 m²/g aufweist.
- 5 16. Kiesel­sol nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Kiesel­sol einen pH-Wert von 2 bis 12 aufweist.
17. Kiesel­sol nach einem der Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Kiesel­sol nicht mit Aluminium stabilisiert ist und kein Amin enthält.
- 10 18. Verwendung des Kiesel­sols gemäß eines der Ansprüche 13 bis 17 in der Papierretention.

Guanidincarbonat-haltiges Kieselsol

Z u s a m m e n f a s s u n g

Feinteiliges, stabiles, teilaggregiertes Kieselsol mit einer BET-Oberfläche von 100 bis 1000 m²/g, und einem Gehalt von 0,05 bis 15 Gew.-% an Guanidincarbonat, ein Verfahren zu dessen Herstellung durch Umsetzung eines Frischsols mit Guanidincarbonat, vorzugsweise in Gegenwart einer weiteren Base, und Verwendung des Kieselsols in der Papierretention.

Figur:



200000 : 1

200 nm